

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-107755

(43)Date of publication of application : 30.04.1993

(51)Int.Cl.

G03F 7/022

G03F 7/00

G03F 7/029

H01L 21/027

(21)Application number : 03-269710

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 17.10.1991

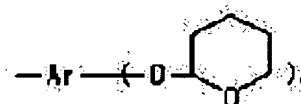
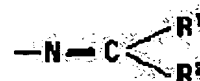
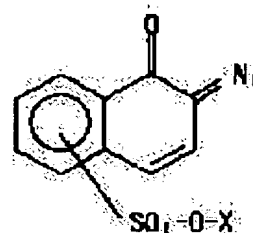
(72)Inventor : KONDO SHUNICHI
UMEHARA AKIRA
WAKATA YUICHI

(54) PHOTSENSITIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain high sensitivity and to use a wide range of wavelength light by incorporating a specific compd., a naphthoquinone diazide deriv. and an alkaline-soluble polymer into the above compsn.

CONSTITUTION: A system contg. the naphthoquinone diazide having a group which is hydrolyzed by an acid and the compd., such as onium salt, which generates an acid by active rays, in the alkaline-soluble polymer, such as cresol resin, is used. Namely, the compd. which is decomposed to generate the acid by irradiation with active rays or radiations, the naphthoquinone diazide deriv. expressed by formula I, and the alkaline-soluble polymer are incorporated therein. In the formula I, X is expressed by formulas II, III, etc.; R1 to R6 respectively independently denote a hydrogen atom, halogen atom, substd. or unsubstd. alkyl group, aryl group, alkoxy group, amino group, nitrile group; R1 and R2, R4 and R5, or R3 and R5 may bond to each other to form an alicycle, arom. ring or heterocycle. Ar denotes a substd. or unsubstd. aryl group; (n) denotes an integer from 1 to 7.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.03.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2704331

[Date of registration] 09.10.1997

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-107755

(43)公開日 平成5年(1993)4月30日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/022		7124-2H		
7/00	5 0 3	7124-2H		
7/029		9019-2H		
H 0 1 L 21/027				
		7352-4M	H 0 1 L 21/ 30	3 0 1 R
			審査請求	未請求 請求項の数1(全 37 頁)

(21)出願番号 特願平3-269710

(22)出願日 平成3年(1991)10月17日

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 近藤 俊一

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内

(72)発明者 梅原 明

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内

(72)発明者 若田 裕一

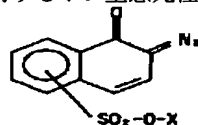
静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フィルム株式会社内

(74)代理人 弁理士 中村 稔 (外7名)

(54)【発明の名称】 感光性組成物

(57)【要約】 (修正有)

【構成】 (a) 活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物と、(b) 一般式(I) で示されるナフトキノンジアジド誘導体と、(c) アルカリ可溶性ポリマーを含有するポジ型感光性組成物。

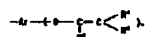
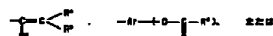
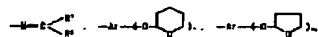


(I)

R³ と R⁵ は、互いに結合して脂環、芳香環、複素環を形成してもよい。Ar (置換) アリール基を示し、n は 1 ~ 7 の整数を示す。)

【効果】 高い感光性を有し、広範囲の波長光の使用が可能である。

(式中、Xは

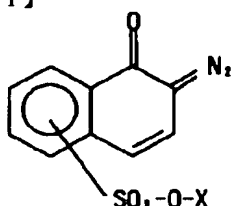


を示し、R¹ ~ R⁶ は水素原子、ハロゲン原子、(置換)アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、ニトリル基を示す。R¹ と R²、R⁴ と R⁵ または

【特許請求の範囲】

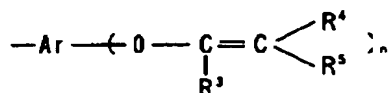
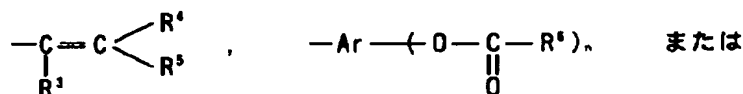
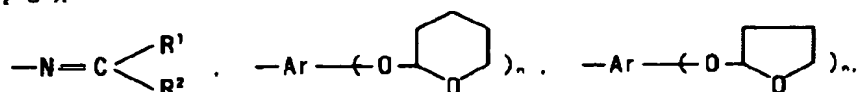
【請求項 1】 (a) 活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物と、(b) 一般式(I) で示されるナフトキノンジアジド誘導体と、(c) アルカリ可溶性ポリマーを含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

【化 1】



(1)

10



を示し、

R¹ ~ R⁶ は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、置換又は未置換のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、ニトリル基を示す。R¹ と R²、R⁴ と R⁵ または R³ と R⁵ は、互いに結合して脂環、芳香環、複素環を形成してもよい。Ar は置換または未置換のアリール基を示し、n は 1 ~ 7 の整数を示す。）

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、平版印刷版、多色印刷の校正刷、オーバーヘッドプロジェクター用図面、さらには半導体素子の集積回路を製造する際に微細なレジストパターンを形成することが可能なポジ型感光性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 平版印刷版等の用途において、活性光線により可溶化する、いわゆるポジタイプに作用する感光性物質としては、従来オルトキノンジアジド化合物が知られており、実際平版印刷版等に広く利用されてきた。このようなオルトキノンジアジド化合物としては、例えば米国特許第2,766,118号、同第2,767,092号、同第2,77

30 2,972号、同第2,859,112号、同第2,907,665号、同第3,046,110号、同第3,046,111号、同第3,046,115号、同第3,046,118号、同第3,046,119号、同第3,046,120号、同第3,046,121号、同第3,046,122号、同第3,046,123号、同第3,061,430号、同第3,102,809号、同第3,106,465号、同第3,635,709号、同第3,647,443号の各明細書をはじめ、多数の刊行物に記されている。

【0003】 これらのオルトキノンジアジド化合物は、活性光線の照射により分解を起こして5員環のカルボン酸を生じ、アルカリ可溶性となることを利用したものであるが、いずれも十分な感度を示すものではなかった。これは、オルトキノンジアジド化合物によっては、光化学的な増感を達成するのが困難であり、本質的にその量子収率が1を越えないことに起因するものである。また感光波長が固定化される為、光源適性に乏しく、白燈安全性付与が困難であり、更に Deep UV 領域での吸収が大きい為、低波長光使用によるフォトレジストの解像力向上を目的とした用途には適さない。

【0004】 これらの欠点を克服するために、例えば特公昭48-12242号、特開昭52-40125号、米国特許第4,307,173号などの各公報および明細書に記

50

載の方法が試みられているが、いずれも不十分な改良に留まっている。また最近、オルトキノンジアジド化合物に替わる新規ポジ型感光材料の開発を目的として、いくつかの提案がなされている。その1つとして、例えば特公昭56-2696号公報に記載されているオルトニトロカルビノールエステル基を有するポリマー化合物が挙げられる。しかし、この場合においても十分な感度が得られなかった。

【0005】一方、半導体素子、磁気バブルメモリ、集積回路等の電子部品を製造するためのパターン形成法として、フォトレジストを利用して作成する方法が一般に行われている。フォトレジストには、光照射により被照射部が現像液に不溶化するネガ型と、反対に可溶化するポジ型とがある。ネガ型はポジ型に比べて感度が良く、湿式エッチングに必要な基板との接着性及び耐薬品性にも優れていることから、近年までフォトレジストの主流を占めていた。しかし、半導体素子等の高密度化、高集積化に伴い、パターンの線幅や間隔が極めて小さくなり、また、基板のエッチングにはドライエッチングが採用されるようになったことから、フォトレジストには高解像度および高ドライエッチング耐性が望まれるようになり、現在ではポジ型フォトレジストが主流となっている。特に、ポジ型フォトレジストの中でも、感度、解像力、ドライエッチング耐性に優れることから、例えばジェー・シー・ストリエータ著、コダック・マイクロエレクトロニクス・セミナー・プロシーディングス、第116頁(1976年)(J: C. Strieter, Kodak Microelectronics Seminar Proceedings, 116 (1976))等に記載されているアルカリ可溶性のノボラック樹脂をベースにしたアルカリ現像型のポジ型フォトレジストが現在広く使用されている。

【0006】しかしながら、近年電子機器の多機能化、高感化に伴い、さらに高密度ならびに高集積化を図るべくパターンの微細化が強く要請されている。これらの要求に対し、従来のオルトキノンジアジド感光物に、アルカリ可溶性を付与したポリシロキサン又は、ポリシルメチレン等のシリコンポリマーを組み合わせた感光性組成物、例えば特開昭61-256347号、同61-144639号、同62-159141号、同62-191849号、同62-220949号、同62-2291

36号、同63-90534号、同63-91654号等の各公報に記載の感光性組成物、特開昭62-136638号公報記載のポリシロキサン/カーボネートのブロック共重合体に有効量のオニウム塩を組み合わせた感光性組成物が提示されている。しかしながら、これらのシリコンポリマーは、アルカリ可溶性の機能付与等の為にその製造が著しく困難となり、また経時安定性も十分ではなかった。

【0007】

10 【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記問題点が解決された新規なポジ型感光性組成物を提供することにある。即ち、高い感光性を有し、かつ経時安定性の高い新規なポジ型感光性組成物を提供することにある。

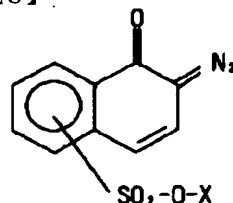
【0008】

20 【課題を解決するための手段】本発明者は、上記目的を達成すべく、オルトキノンジアジドに代わる新規なポジ型感光性組成物の探索を行った結果、クレゾール樹脂のようなアルカリ可溶性ポリマー中に、酸により加水分解する基を有するナフトキノンジアジドとオニウム塩のような活性光線により酸を発生する化合物を含有する系を用いることにより、鮮明なポジ像が得られることを見出し、本発明に到達した。

【0009】即ち、本発明は(a) 活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物と、(b) 一般式(I)で示されるナフトキノンジアジド誘導体と、(c) アルカリ可溶性ポリマーを含有することを特徴とするポジ型感光性組成物である。

【0010】

30 【化3】

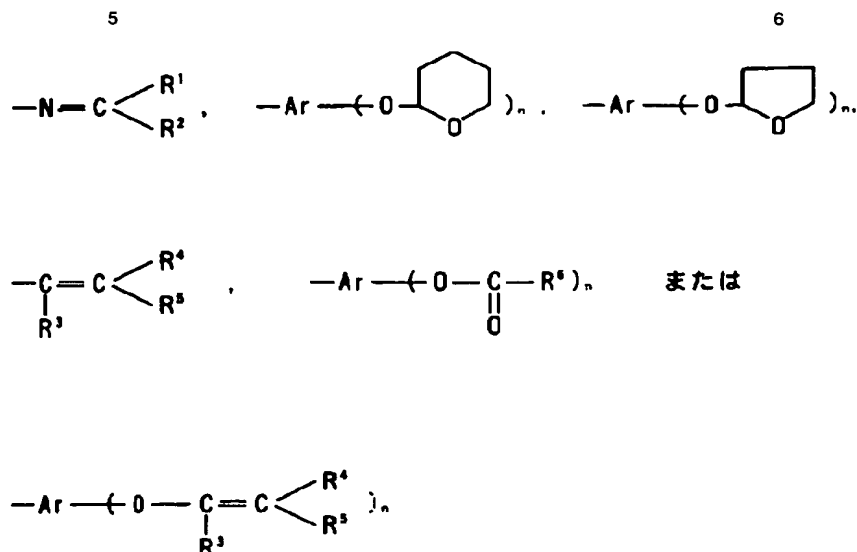


(1)

【0011】式中、Xは

【0012】

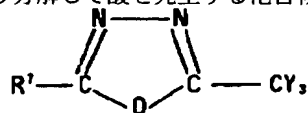
【化4】



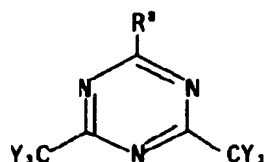
【0013】を示し、 $R^1 \sim R^6$ は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、置換又は未置換のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、ニトリル基を示す。 R^1 と R^2 、 R^4 と R^5 、 R^3 と R^5 は互いに結合して脂環、芳香環、複素環を形成してもよい。Ar は置換又は未置換のアリール基を示し、 n は1～7の整数を示す。

【0014】現在のところ、この系で高感度で鮮明なポジ画像が得られる理由は明らかでないが、未露光部では、光酸発生剤の添加により、アルカリ可溶性が低下し、露光部では、本来のキノンジアジドの分解にともなうアルカリ可溶性の増加に加え、光酸発生剤から生じた酸で一般式(1)の化合物が分解し、更にアルカリ可溶性が増加するため、高感度なポジ像になるものと推定される。

【0015】以下、本発明のポジ型感光性組成物の成分について詳細に記述する。本発明で使用される活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物



(1)



(2)

【0018】式中、 R^7 は置換もしくは無置換のアリール、アルケニル基、 R^8 は置換もしくは無置換のアリール、アルケニル基、 ---CY_3 または置換もしくは無置換の

(a) としては、多くの公知化合物およびその混合物が知られているが、例えば、ジアゾニウム、ホスホニウム、スルホニウム、およびヨードニウムの BF_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 SiF_6^- 、 ClO_4^- などの塩、有機ハロゲン化合物、及び有機金属／有機ハロゲン化合物の組合せ等が適当である。また米国特許第3,779,778号、西ドイツ国特許第2,610,842号及び欧州特許第1,267,122号の明細書に記載された光分解により酸を発生させる化合物も本発明の組成物として使用できる。

【0016】上記活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有用なものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記の一般式(1)で表されるオキサジアゾール誘導体または一般式(2)で表されるS-トリアジン誘導体。

【0017】

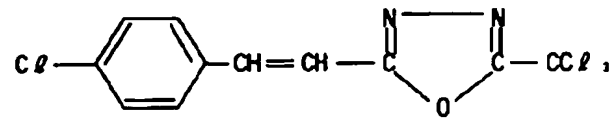
【化5】

アルキル基を示す。Yは塩素原子または臭素原子を示す。具体的には以下の化合物を挙げることができるが、これに限定されるものではない。

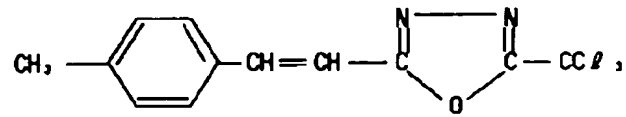
【0019】

【化6】

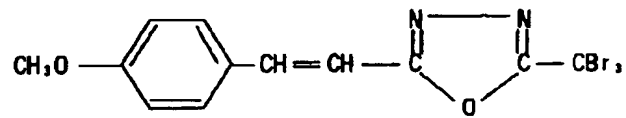
(1-1)



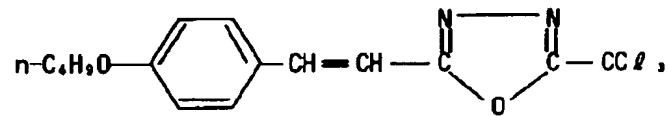
(1-2)



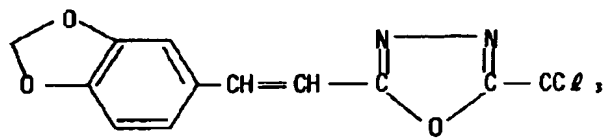
(1-3)



(1-4)



(1-5)



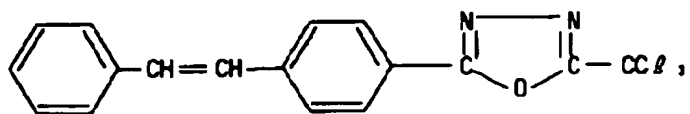
【0020】

【化7】

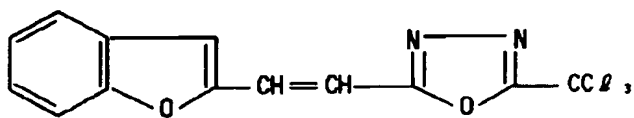
9

10

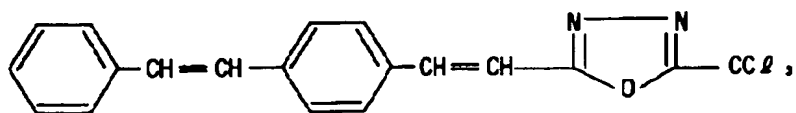
(1-6)



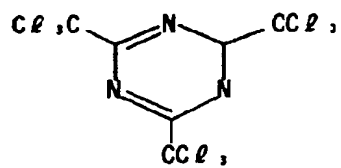
(1-7)



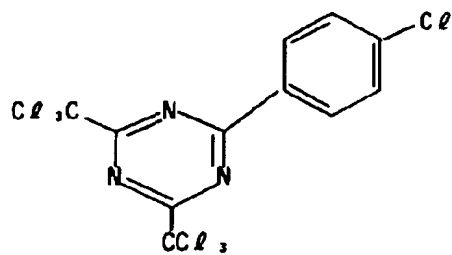
(1-8)



(2-1)



(2-2)



【0021】

【化8】

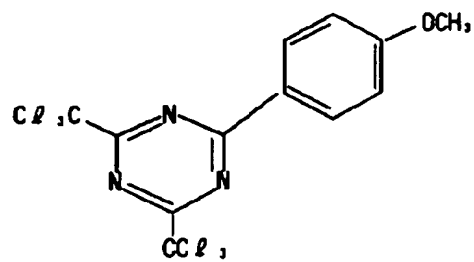
(7)

特開平5-107755

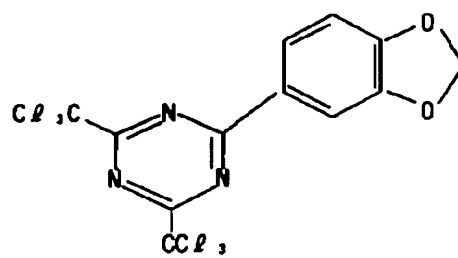
11

12

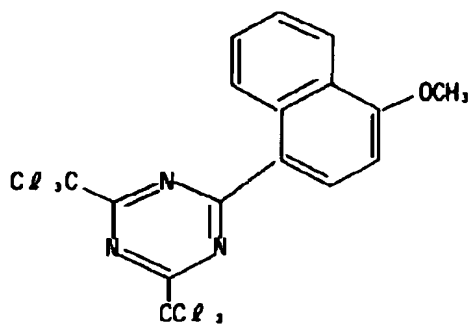
(2-3)



(2-4)



(2-5)



【0022】

【化9】

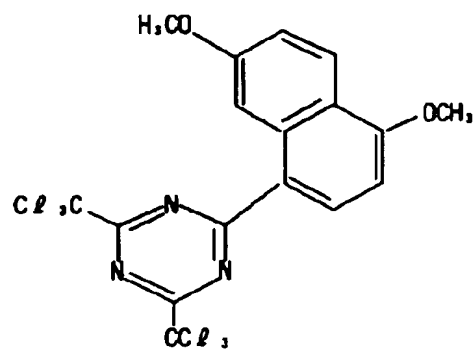
(8)

特開平5-107755

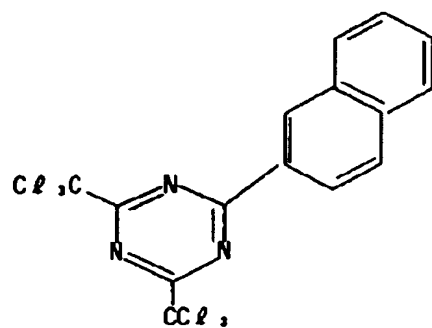
13

14

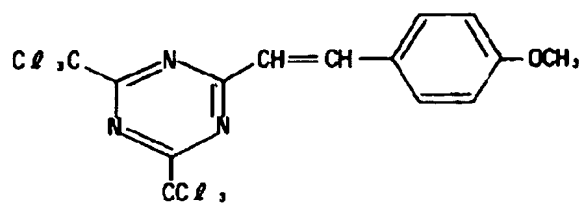
(2-6)



(2-7)



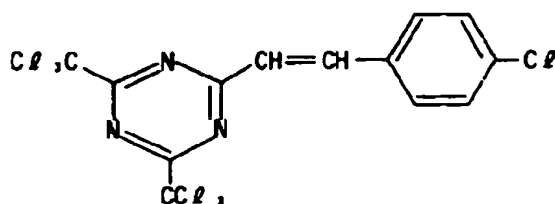
(2-8)



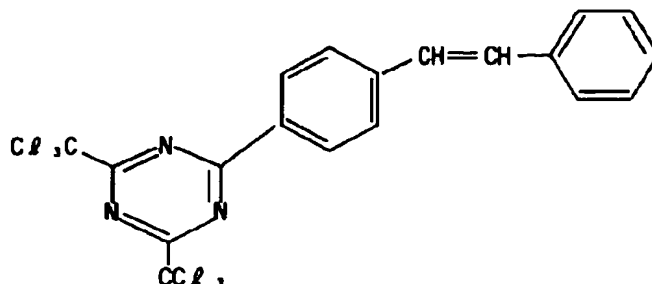
【0023】

【化10】

15
(2-9)



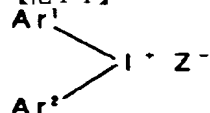
(2-10)



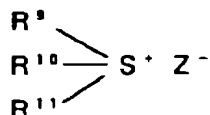
【0024】(2) 下記の一般式(3) で表されるヨードニ
ウム塩、または一般式(4) で表されるスルホニウム塩。

【0025】

【化11】



(3)



(4)

【0026】ここで式 Ar¹、Ar² は同一であっても異な
っていてもよく、置換もしくは無置換のアリール基を示
す。好ましい置換基としては、アルキル、ハロアルキ
ル、シクロアルキル、アリール、アルコキシ、ニトロ、
カルボニル、アルコキシカルボニル、ヒドロキシ、メル
カプト基およびハロゲン原子が挙げられる。R⁹、
R¹⁰、R¹¹ は同一であっても異なっているもよく、置換
もしくは無置換のアルキル基、アリール基を示す。好ま
しくは炭素数 6~14 のアリール基、炭素数 1~8 のア

ルキル基及びそれらの置換誘導体である。好ましい置換
基としては、アリール基に対しては炭素数 1~8 のアル
コキシ、炭素数 1~8 のアルキル、ニトロ、カルボニ
ル、ヒドロキシ基およびハロゲン原子であり、アルキル
基に対しては炭素数 1~8 のアルコキシ、カルボニル、
アルコキシカルボニル基である。

【0027】Z⁻ は対アニオンを示し、BF₄⁻、As
F₆⁻、PF₆⁻、SbF₆⁻、SiF₆⁻、ClO₄⁻、CF₃SO₃⁻、BP
h₄⁻、ナフタレン-1-スルホン酸、アントラセン-1
-スルホン酸等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、
アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有
染料等であるがこれらに限定されるものではない。また
R⁹、R¹⁰、R¹¹ のうちの 2 つ及び Ar¹、Ar² はそれぞ
れ単結合または置換基を介して結合してもよい。

【0028】一般式(3) で示される化合物としては、例
えば特開昭 50-158680 号公報、特開昭 51-1
00716 号公報、および特公昭 52-14277 号公
報記載の化合物等が挙げられる。具体例としては以下に
示す化合物が挙げられるが、これに限定されるものでは
ない。

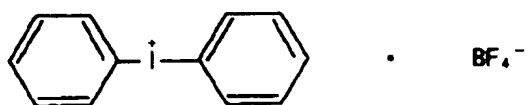
【0029】

【化12】

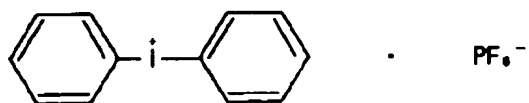
17

18

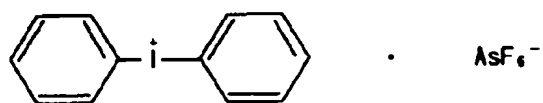
(3-1)



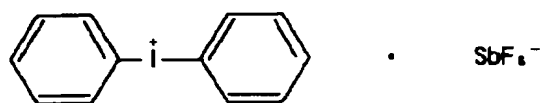
(3-2)



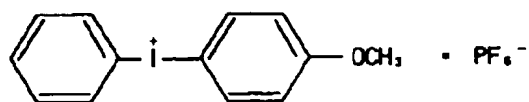
(3-3)



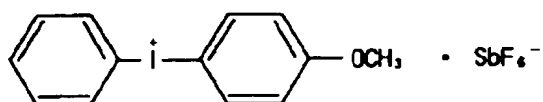
(3-4)



(3-5)



(3-6)



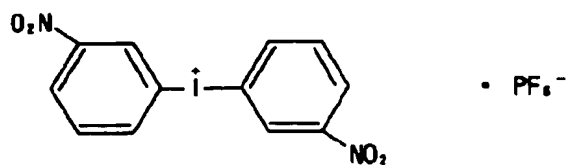
【0030】

【化13】

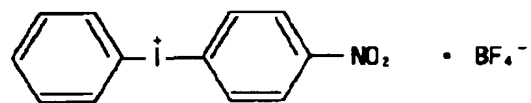
19

20

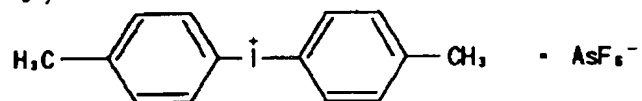
(3-7)



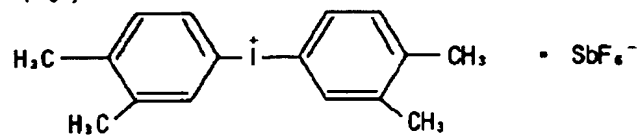
(3-8)



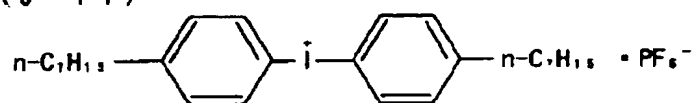
(3-9)



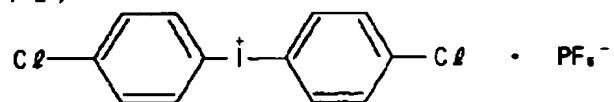
(3-10)



(3-11)



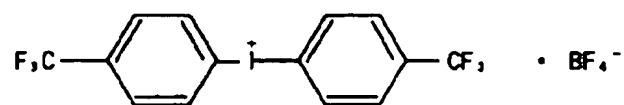
(3-12)



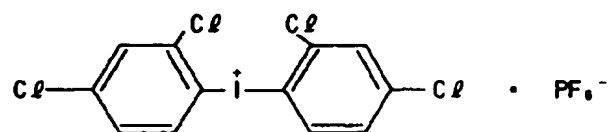
【0031】

【化14】

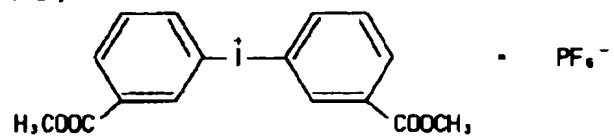
(3-13)



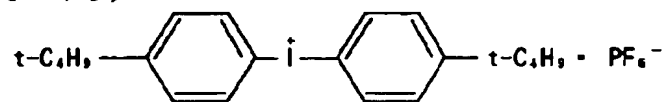
(3-14)



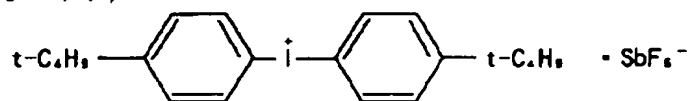
(3-15)



(3-16)



(3-17)



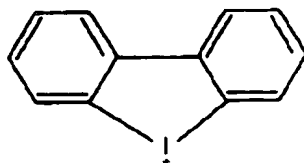
【0032】

【化15】

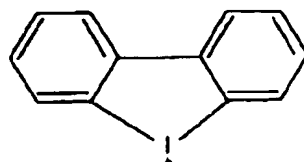
23

24

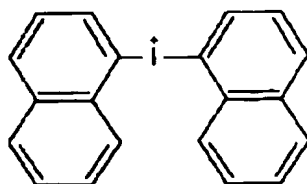
(3-18)



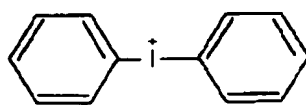
(3-19)



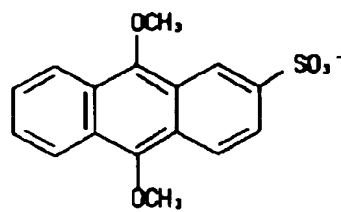
(3-20)



(3-21)



·



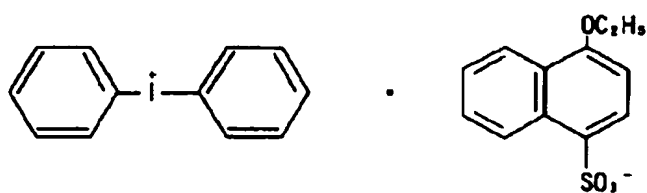
【0033】

【化16】

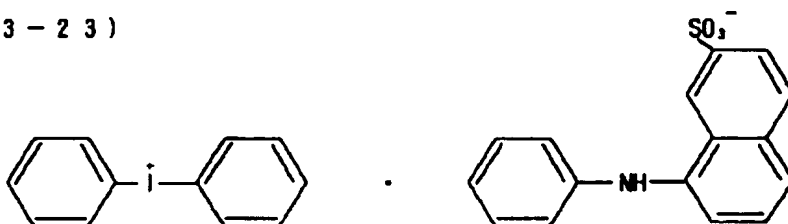
25

26

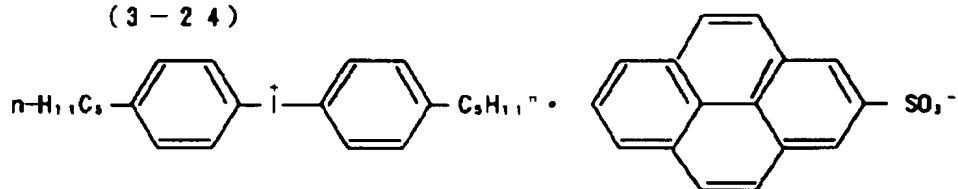
(3-22)



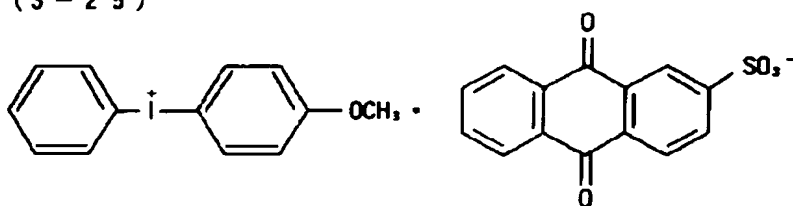
(3-23)



(3-24)



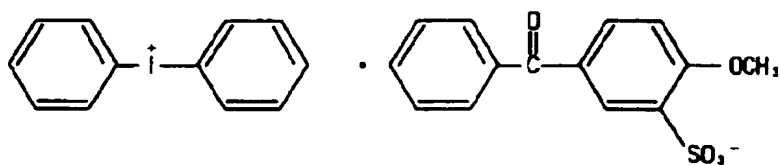
(3-25)



【0034】

【化17】

(3-26)



【0035】一般式(4)で示される化合物としては、例えば、特開昭51-56885号公報、特公昭52-14278号公報、米国特許第4,442,197号、西独特許第2,904,626号等の各明細書中に記載の化合物が挙げられ

る。具体的には次に示す化合物が含まれる。

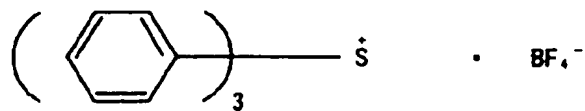
【0036】

【化18】

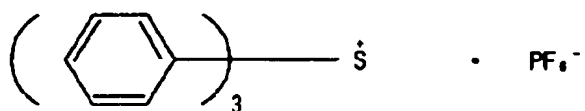
27

28

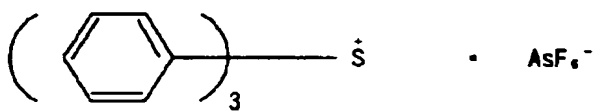
(4-1)



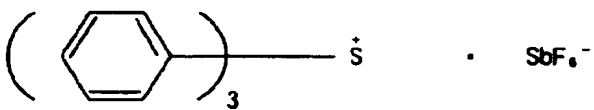
(4-2)



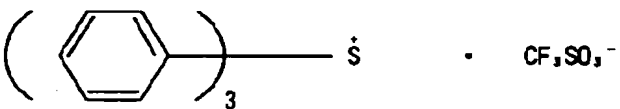
(4-3)



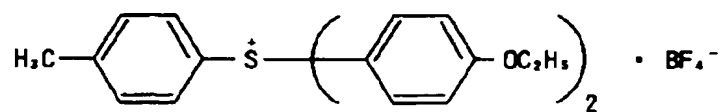
(4-4)



(4-5)



(4-6)



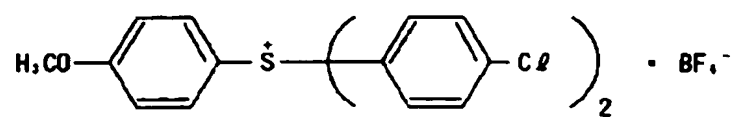
【0037】

【化19】

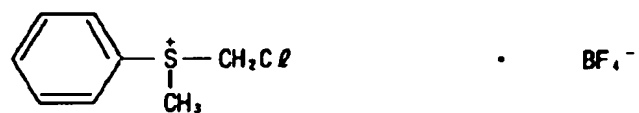
29

30

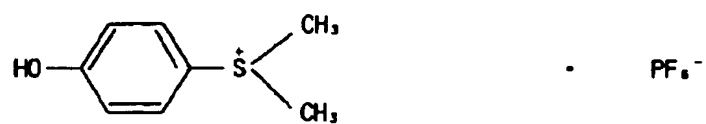
(4-7)



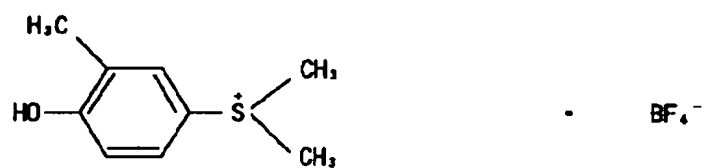
(4-8)



(4-9)



(4-10)



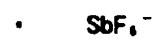
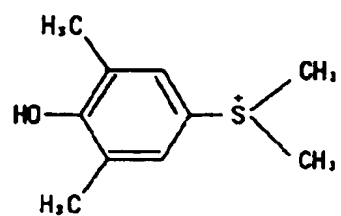
【0038】

30 【化20】

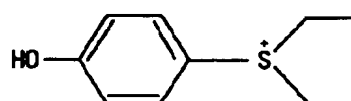
31

32

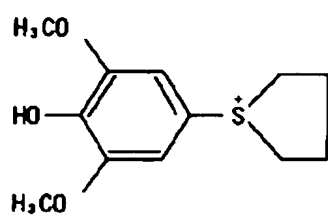
(4-11)



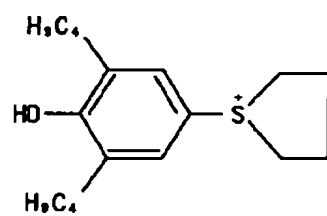
(4-12)



(4-13)



(4-14)



【0039】

【化21】

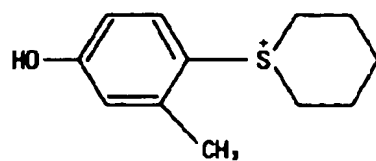
(18)

特開平5-107755

33

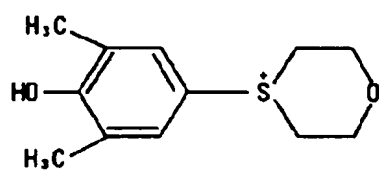
34

(4-15)



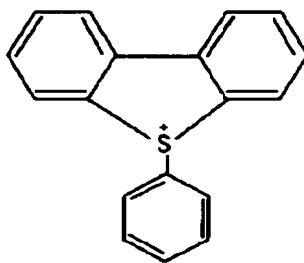
• BF₄⁻

(4-16)



• PF₆⁻

(4-17)



• BF₄⁻

【0040】

【化22】

30

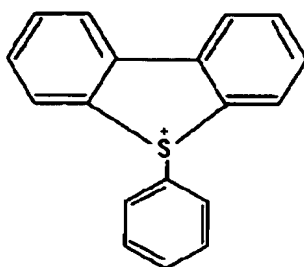
40

50

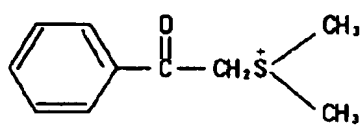
35

36

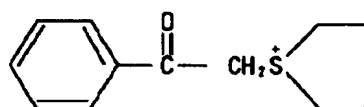
(4-18)

• PF_6^-

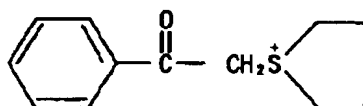
(4-19)

• SbF_6^-

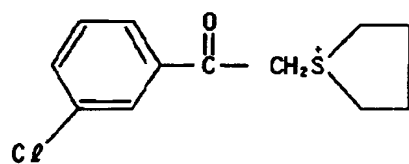
(4-20)

• BF_4^-

(4-21)

• AsF_6^-

(4-22)

• AsF_6^-

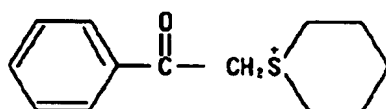
【0041】

【化23】

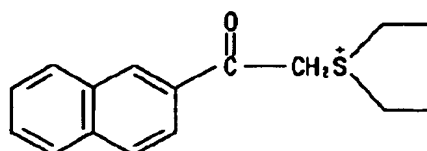
37

38

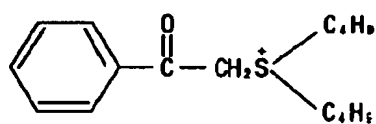
(4-23)

• PF_6^-

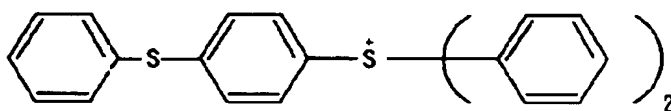
(4-24)

• BF_4^-

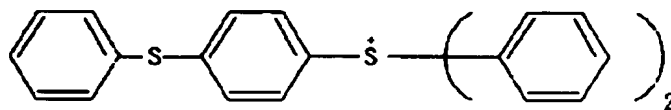
(4-25)

• PF_6^-

(4-26)

• PF_6^-

(4-27)

• SbF_6^-

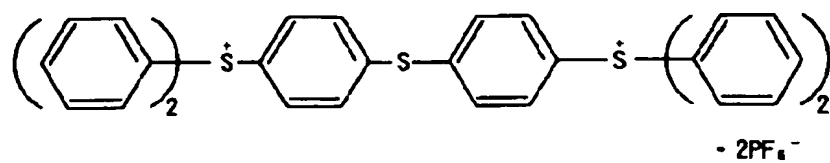
【0042】

【化24】

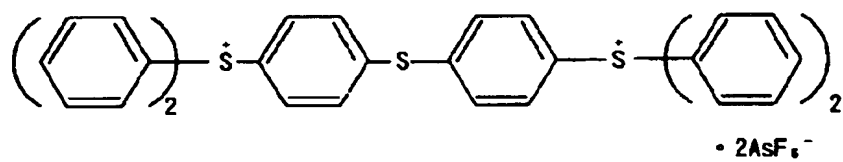
39

40

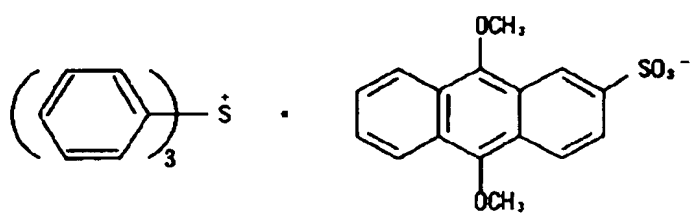
(4-28)



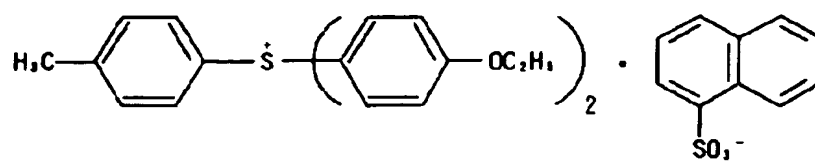
(4-29)



(4-30)



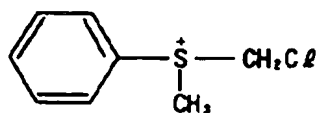
(4-31)



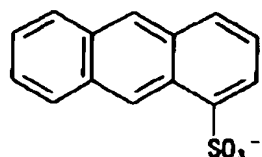
【0043】

【化25】

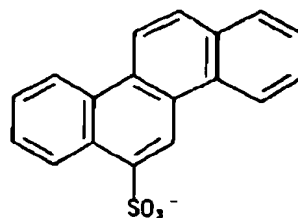
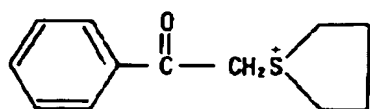
41
(4-32)



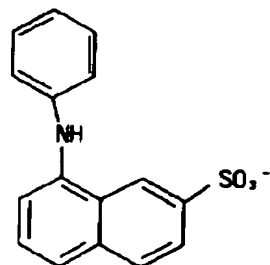
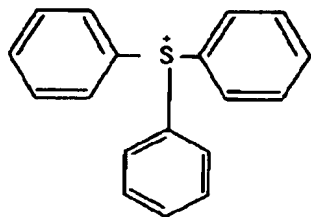
42



(4-33)



(4-34)

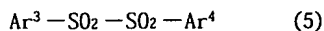


30

【0044】一般式(3)、(4)で示される上記化合物は公知であり、例えばJ. W. Knapczykら著、J. Am. Chem. Soc., 第91巻、第145頁(1969年)、A. L. Maycockら著、J. Org. Chem., 第35巻、第2532頁(1970年)、E. Goethalsら著、Bull. Soc. Chem. Belg., 第73巻、第546頁(1964年)、H.M. Leicester著、J. Am. Chem. Soc., 第51巻、第3587頁(1929年)、J.V. Crivelloら著、J. Polym. Chem. Ed., 第18巻、第2677頁(1980年)、米国特許第2,807,648号および同第4,247,473号各明細

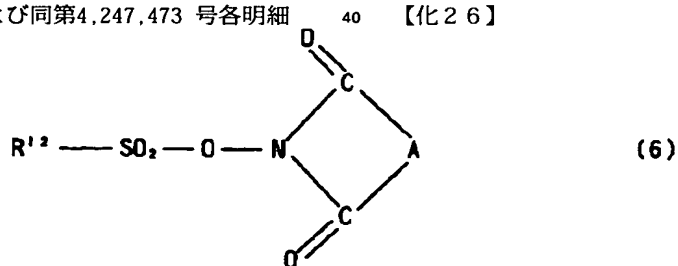
書、F. M. Beringerら著、J. Am. Chem. Soc., 第75巻、第2705頁(1953年)、特開昭53-101,331号公報などに示された手順によって製造することができる。

【0045】(3) 下記の一般式(5)で表されるジスルホン誘導体または一般式(6)で表されるイミドスルホンエート誘導体。



【0046】

【化26】



(6)

【0047】式中、 Ar^3 、 Ar^4 は同一であっても異なってもよく、置換もしくは無置換のアリール基を示

す。 R^{12} は置換もしくは無置換のアルキル、アリール基を示す。Aは置換もしくは無置換のアルキレン、アルケ

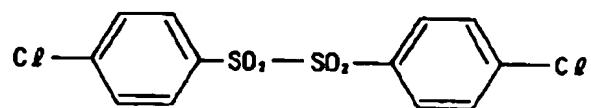
50

ニレン、アリーレン基を示す。具体的には以下に示す化合物を挙げることができるが、これに限定されるものではない。

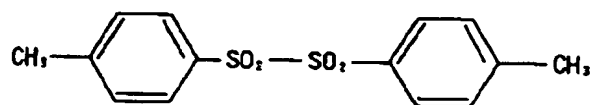
【0048】

【化27】

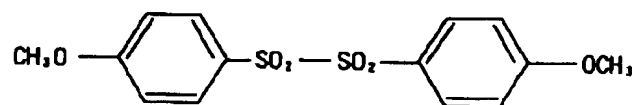
(5-1)



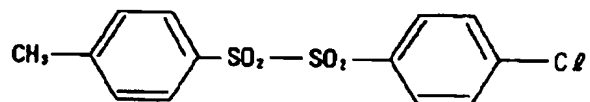
(5-2)



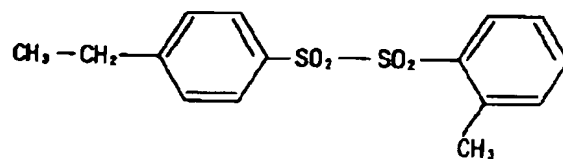
(5-3)



(5-4)



(5-5)



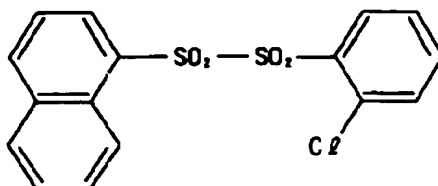
【0049】

【化28】

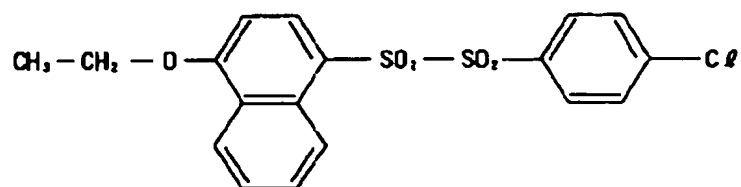
45

46

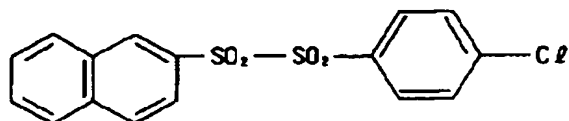
(5 - 6)



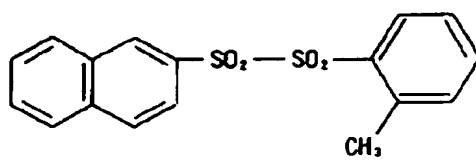
(5 - 7)



(5 - 8)



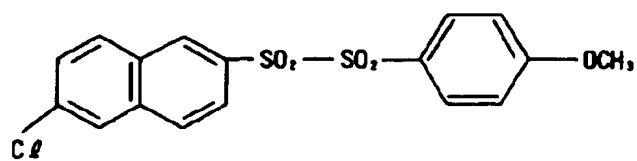
(5 - 9)



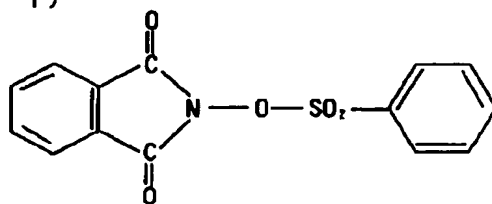
【 0 0 5 0 】

【 化 2 9 】

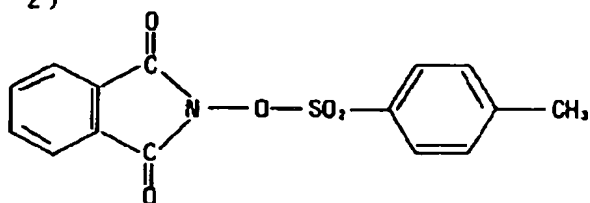
(5-10)



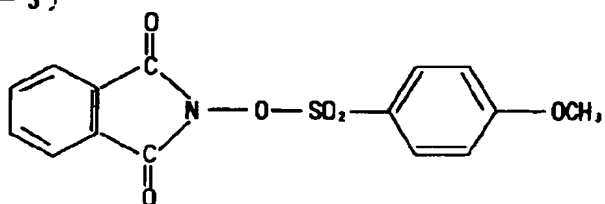
(6-1)



(6-2)



(6-3)



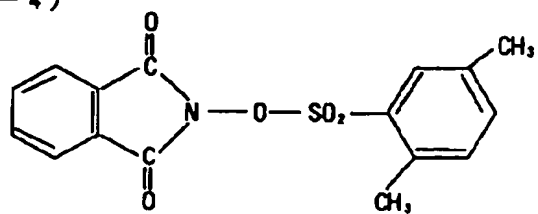
【0051】

【化30】

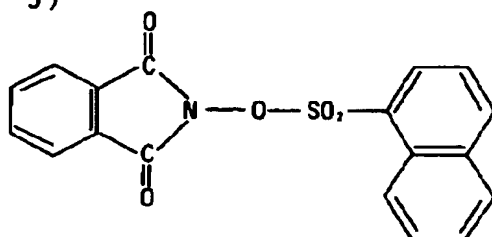
49

50

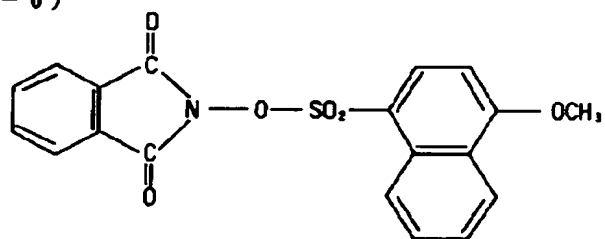
(6 - 4)



(6 - 5)



(6 - 6)



【 0 0 5 2 】

【 化 3 1 】

30

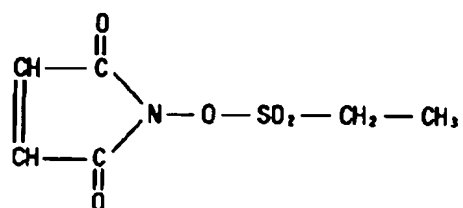
40

50

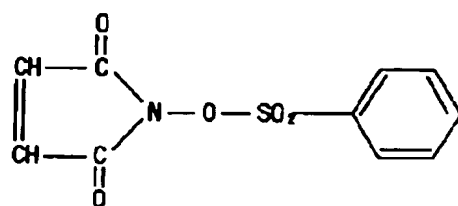
51

52

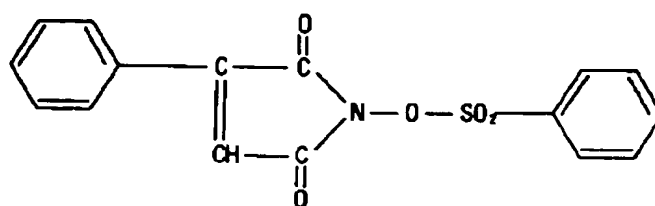
(6 - 7)



(6 - 8)



(6 - 9)



【 0 0 5 3 】

【 化 3 2 】

30

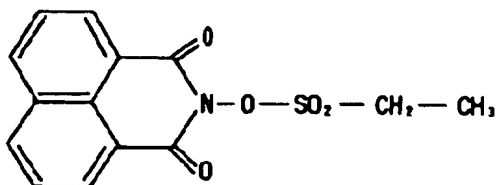
40

50

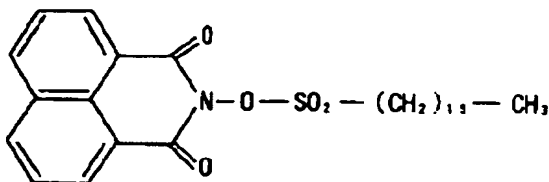
53

54

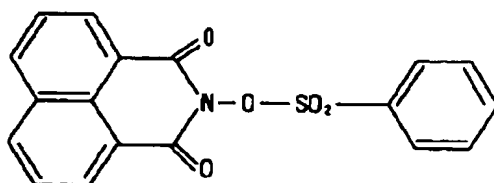
(6-10)



(6-11)



(6-12)



【0054】これらの活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量は、好ましくは全組成物の0.001～40重量%、より好ましくは0.1～20重量%の範囲である。次に本発明で使用される一般式(I)で示されるナフトキノンジアジド誘導体について詳細に説明する。

【0055】本発明で使用される一般式(I)の化合物は、公知の方法であるいはこれに類似する方法で合成することができる。例えばナフトキノンジアジド-5-スルホニウムクロライドと保護基を一部に有したフェノール誘導体あるいはヒドロキシアミン誘導体の脱ハロゲン化反応で合成することができる。一般式(I)におけるR¹～R⁶は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換または未置換のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基またはニトリル基を示す。又R¹とR²、R⁴とR⁵またはR³とR⁵は両者で脂環、芳香環、複素環を形成してもよい。

【0056】Arは置換または未置換のアリール基を示しnは1～7の整数を示す。一般式(I)におけるR¹～R⁶のアルキル基としては、炭素原子数が1から18までの直鎖状、分枝状および環状のアルキル基をあげることができる。その具体例としてはメチル基、エチル基、

プロピル基、ブチル基、ペンチル基、イソプロピル基、イソブチル基、tert-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが含まれる。

【0057】R¹～R⁶の置換アルキル基としては、上記のようなアルキル基にハロゲン原子やアルコキシ基、ヒドロキシ基などが置換した基である。その具体例としては、2-クロロエチル基、2-メトキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基などが含まれる。R¹～R⁶のアリール基としては、フェニル基等の単環のベンゼン環残基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基等の2環および3環の縮合ベンゼン環の残基、ビフェニル基等の2環のベンゼン環集合系の残基ならびにインデン基、アセナフテニル基、フルオレニル基等のベンゼン環と5員不飽和環との縮合系の残基を挙げることができる。

【0058】R¹～R⁶の置換アリール基としては上記のアリール基にハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、ニトロ基、アミノ基が置換した基が含まれる。具体例としてはクロロフェニル基、メチルフェニル基、ジメチルフェニル基、メトキシフェニル基、アセチルフェニル基、ジメチルアミノフェニル基などが挙げられる。

55

【0059】 $R^1 \sim R^6$ のアルコキシ基としては、炭素数が1から10までの直鎖状、分枝状、および環状のアルコキシ基を挙げることができ、場合によっては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アミノ基等で置換されていても良い。その具体例としては、メトキシ基、tert-ブトキシ基などが挙げられる。Ar は置換又は未置換のアリール基を示し、フェニル基等の単環のベンゼン環残基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基等の2環および3環の縮合ベンゼン環の残基、ビフェニル基等の2環のベンゼン環集合系の残基ならびにインデニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基等のベンゼン環と5員不飽和環との縮合系の残基を挙げることができる。

【0060】Ar の置換アリール基としては上記のアリール基にハロゲン原子、アルキル基、アシル基、ニトロ基、アミノ基が置換した基が含まれる。下記に本発明において使用される一般式(I) の化合物を具体的に列挙するが、本発明の範囲はこれらに限定されるものではない。

【0061】

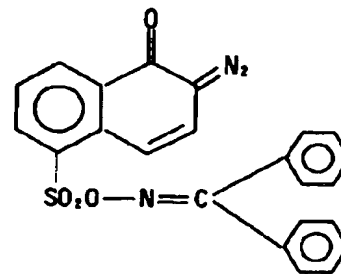
【化33】

10

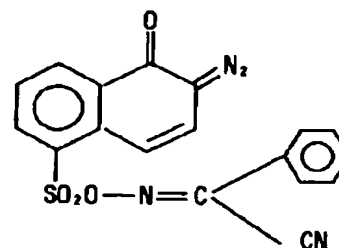
20

56

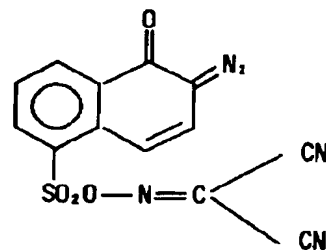
(1-1)



(1-2)



(1-3)



30

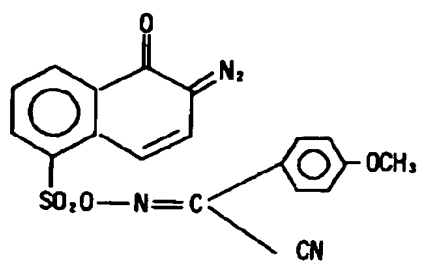
【0062】

【化34】

40

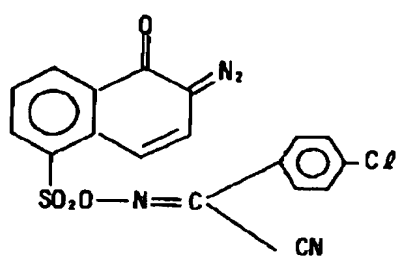
57

(1-4)



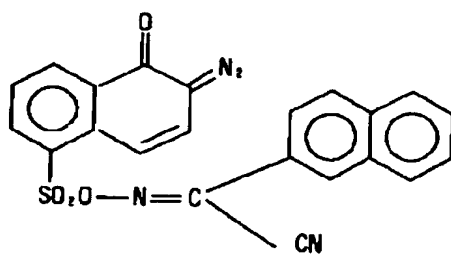
10

(1-5)



20

(1-6)

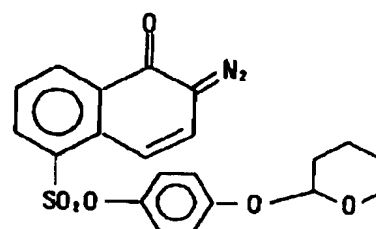


【0063】

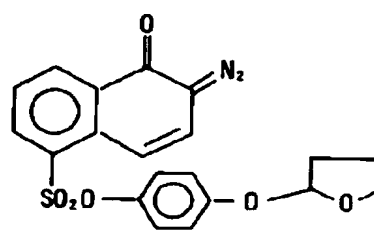
【化35】

58

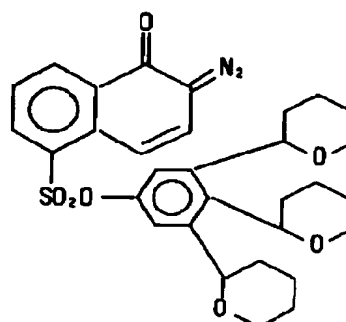
(1-7)



(1-8)



(1-9)



30

【0064】

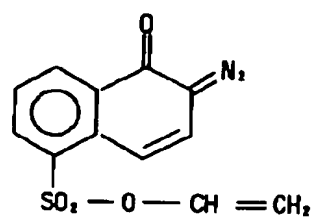
【化36】

40

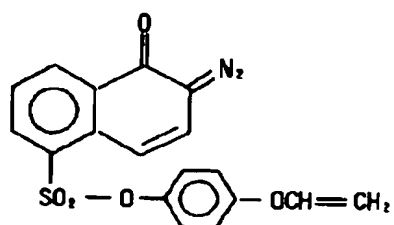
50

59

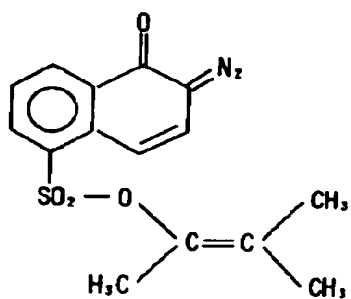
(1-10)



(1-11)



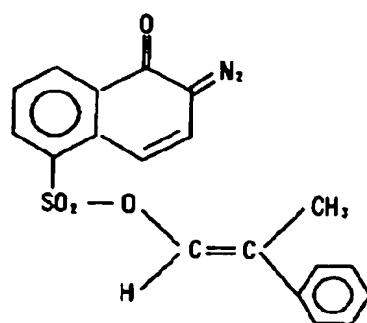
(1-12)



【0065】
【化37】

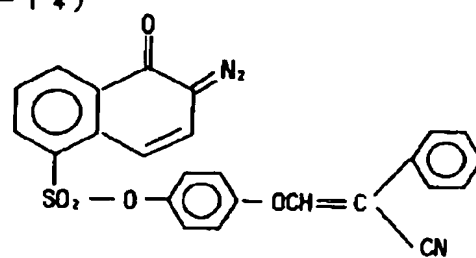
60

(1-13)



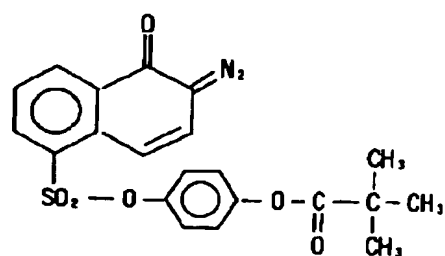
10

(1-14)



20

(1-15)



30

【0066】
【化38】

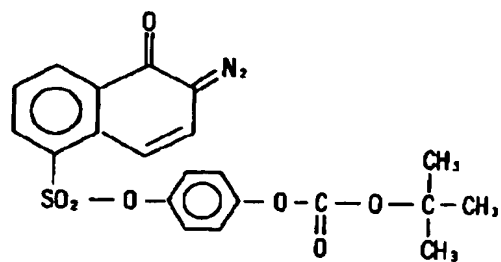
40

50

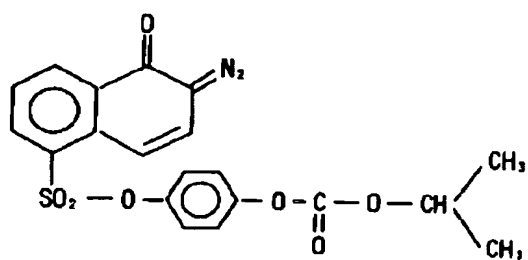
61

62

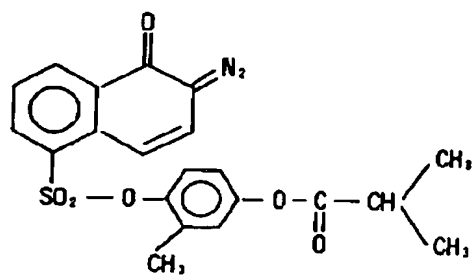
(1-16)



(1-17)



(1-18)



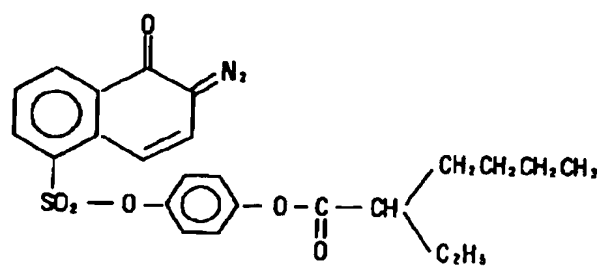
【0067】

【化39】

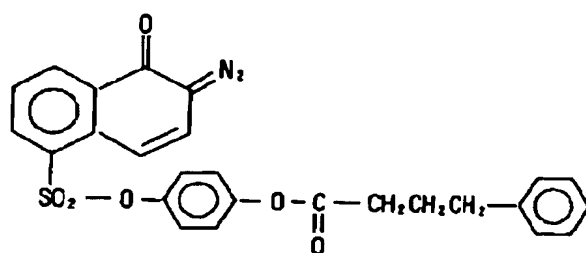
63

64

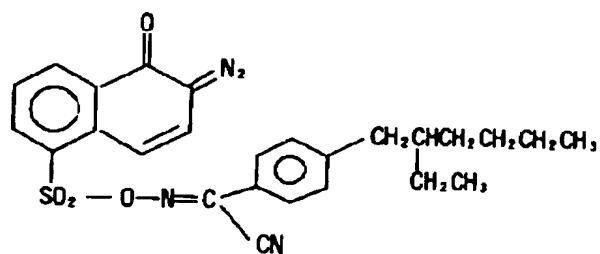
(1-19)



(1-20)

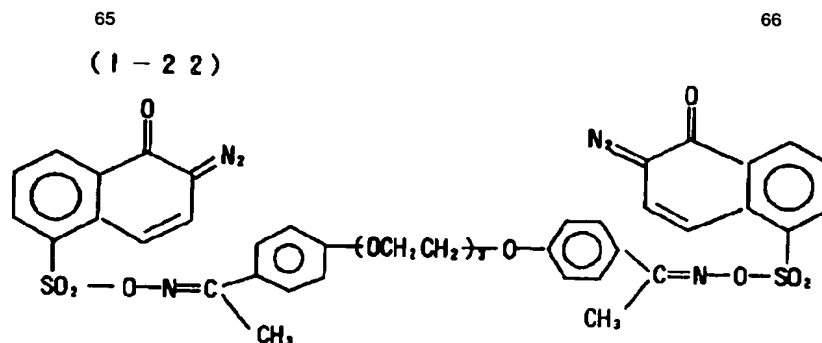


(1-21)

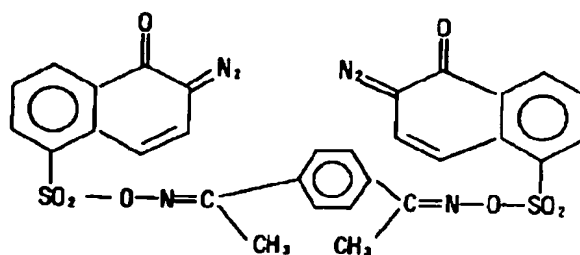


【0068】

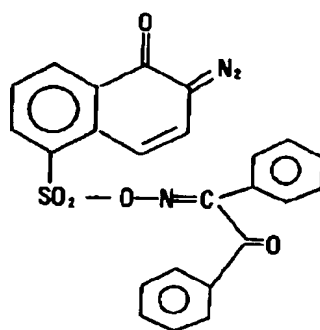
【化40】



(1-23)



(1-24)



【0069】本発明で使用されるアルカリ可溶性ポリマー(c)は、好ましくはフェノール性ヒドロキシ基、カルボン酸基、スルホン酸基、イミド基、スルホンアミド基、N-スルホニルアミド基、N-スルホニルウレタン基、活性メチレン基等のpKa 11以下の酸性基を有するポリマーである。好適なアルカリ可溶性ポリマーとしては、ノボラック型フェノール樹脂、具体的にはフェノールホルムアルデヒド樹脂、o-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、m-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、p-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、キシレノールホルムアルデヒド樹脂またはこれらの共縮合物などがある。更に、特開昭50-125806号公報に記されているように上記のようなフェノール樹脂と共に、t-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような炭素数3~8のアルキル基で置換されたフェノールまたはクレゾールとホルムアルデヒドとの縮合物とを併用し

てもよい。またN-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミドのようなフェノール性ヒドロキシ基含有モノマーを共重合成分とするポリマー、p-ヒドロキシスチレン、o-ヒドロキシスチレン、m-イソプロペニルフェノール、p-イソプロペニルフェノール等の単独または共重合ポリマー、更にこれらのポリマーの部分エーテル化もしくは部分エステル化したポリマーも使用できる。

【0070】更に、アクリル酸、メタクリル酸等のカルボキシ基含有モノマーを共重合成分とするポリマー、特開昭61-267042号公報記載のカルボキシ基含有ポリビニルアセタール樹脂、特開昭63-124047号公報記載のカルボキシル基含有ポリウレタン樹脂も好適に使用される。更にまた、N-(4-スルファモイルフェニル)メタクリルアミド、N-フェニルスルホニルメタクリルアミド、マレイミドを共重合成分とするポリ

マー、特開昭63-127237号公報記載の活性メチレン基含有ポリマーも使用できる。

【0071】これらのアルカリ可溶性ポリマーは単一で使用するが、数種の混合物として使用してもよい。感光性組成物中のアルカリ可溶性ポリマーの添加量は、好ましくは感光性組成物全固形分に対し、10～90重量%、更に好ましくは30～80重量%の範囲である。

【0072】本発明のポジ型感光性組成物には必要に応じて、更に染料、顔料、可塑剤および前記酸を発生する化合物の酸発生効率を増大させる化合物（増感剤）などを添加することができる。このような増感剤としては、例えば一般式（1）、（2）、（3）、（4）で示される酸発生剤に対しては米国特許第4,250,053号、同第4,442,197号の各明細書中に記載された化合物を挙げることができる。具体的には、アントラセン、フェナンスレン、ペリレン、ピレン、クリセン、1,2-ベンゾアントラセン、コロネン、1,6-ジフェニル-1,3,5-ヘキサトリエン、1,1,4,4-テトラフェニル-1,3-ブタジエン、2,3,4,5-テトラフェニルフラン、2,5-ジフェニルチオフェン、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、フェノチアジン、1,3-ジフェニルピラゾリン、1,3-ジフェニルイソベンゾフラン、キサントン、ベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、アンスロン、ニンヒドリン、9-フルオレノン、2,4,7-トリニトロフルオレノン、インダノン、フェンアンスラキノン、テトラロン、7-メトキシ-4-メチルクマリン、3-ケト-ビス（7-ジエチルアミノクマリン）、ミヒラーズケトン、エチルミヒラーズケトンなどを挙げることができるが、これに限定されるものではない。

【0073】これらの増感剤と活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物との割合は、好ましくはモル比で0.01/1～20/1であり、より好ましくは0.1/1～5/1の範囲で使用される。また、本発明のポジ型感光性組成物には着色剤として染料を用いることができるが、好適な染料としては油性染料および塩基性染料がある。具体的には、例えばオイルイエロー#101、オイルイエロー#130、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエンタル化学工業（株）製）、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、ローダミンB（CI45170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）などを挙げることができる。

【0074】本発明の組成物中には、更に感度を高めるために環状酸無水物、その他のフィラーなどを加えることができる。環状酸無水物としては米国特許第4,115,128号明細書に記載されているような無水フタル酸、テト

ラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3,6-エンドオキシテトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、 α -フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、ピロメリット酸等がある。これらの環状酸無水物を好ましくは全組成物中に1～15重量%含有させることによって感度を最大3倍程度高めることができる。

【0075】本発明のポジ型感光性組成物は、平版印刷版用の材料として使用する場合には上記各成分を溶解する溶剤に溶かして、支持体上に塗布する。また、半導体等のレジスト材料用としては、溶媒に溶解したままで使用する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 γ -ブチラクトン、トルエン、酢酸エチルなどがあり、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。そして溶媒中の上記成分（添加物を含む全固形分）の濃度は、好ましくは2～50重量%である。また、塗布して使用する場合、塗布量は用途により異なるが、例えば感光性平版印刷版についていえば一般的に固形分として0.5～3.0g/m²が好ましい。塗布量が少なくなるにつれて、感光性は大になるが、感光膜の皮膜特性は低下する。

【0076】本発明のポジ型感光性組成物を用いて平版印刷版を製造する場合、その支持体としては、例えば、紙、プラスチック（例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなど）がラミネートされた紙、例えばアルミニウム（アルミニウム合金も含む）、亜鉛、銅などのような金属板、例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタールなどのようなプラスチックのフィルム、上記のごとき金属がラミネート、もしくは蒸着された紙、もしくはプラスチックフィルムなどが含まれる。これらの支持体のうち、アルミニウム板は寸度的には著しく安定であり、しかも安価であるので特に好ましい。更に特公昭48-18327号公報に記載されているようなポリエチレンテレフタレートフィルム上にアルミニウムシートが結合された複合体シートも好ましい。アルミニウム板の表面をワイヤブラシグレイニング、研磨粒子のスラリーを注ぎながらナイロンブラシ粗面化するブラシグレイニング、ボールグレイニング、液体ホーニングによるグレイニン

グ、バフグレイニング等の機械的方法、HFや AlCl_3 、 HCl をエッチャントとするケミカルグレイニング、硝酸または塩酸を電解液とする電解グレイニングやこれらの粗面化法を複合させて行った複合グレイニングによって表面を砂目立てした後、必要に応じて酸またはアルカリによりエッチング処理され、引き続き硫酸、リン酸、ホウ酸、クロム酸、スルファミン酸またはこれらの混酸中で直流または交流電源にて陽極酸化を行い、アルミニウム表面に強固な不動態皮膜を設けたものが好ましい。このような不動態皮膜自体でアルミニウム表面は親水化されてしまうが、更に必要に応じて米国特許第2,714,066号明細書や米国特許第3,181,461号明細書に記載されている珪酸塩処理（珪酸ナトリウム、珪酸カリウム）、米国特許第2,946,638号明細書に記載されているフッ化ジルコニウム酸カリウム処理、米国特許第3,201,247号明細書に記載されているホスホモリブデート処理、英国特許第1,108,559号明細書に記載されているアルキルチタネート処理、独国特許第1,091,443号明細書に記載されているポリアクリル酸処理、独国特許第1,134,093号明細書や英国特許第1,230,447号明細書に記載されているポリビニルホスホン酸処理、特公昭44-6409号公報に記載されているホスホン酸処理、米国特許第3,307,951号明細書に記載されているフイチン酸処理、特開昭58-16893号や特開昭58-16291号の各公報に記載されている親水性有機高分子化合物と2価の金属イオンとの錯体による下塗処理、特開昭59-101651号公報に記載されているスルホン酸基を有する水溶性重合体の下塗によって親水化処理を行ったものは特に好ましい。その他の親水化処理方法としては、米国特許第3,658,662号明細書に記載されているシリケート電着を挙げることができる。

【0077】また砂目立て処理、陽極酸化後、封孔処理を施したものが好ましい。かかる封孔処理は熱水および無機塩または有機塩を含む熱水溶液への浸漬並びに水蒸気浴などによって行われる。本発明に用いられる活性光線の光源としては、例えば、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯などがある。放射線としては、電子線、X線、イオンビーム、遠紫外線などがある。フォトレジスト用の光源としては、g線、i線、Deep-UV光が好ましく使

感光液処方〔A〕

本発明の(a)の化合物	0.02g
本発明の(b)の化合物	0.02g
クレゾールホルムアルデヒドノボラック樹脂	1.0g
オイルブルー#603（オリエント工業（株）製）	0.01g
メチルエチルケトン	5g
メチルセロソルブ	15g

得られた平版印刷版の感光層上に濃度差0.15のグレースケールを密着させ、2KWの高圧水銀灯で50cmの距離から2分間露光を行った。露光した平版印刷版をDP

用される。また高密度エネルギービーム（レーザービームまたは電子線）による走査露光も本発明に使用することができる。このようなレーザービームとしてはヘリウム・ネオンレーザー、アルゴンレーザー、クリプトンイオンレーザー、ヘリウム・カドミウムレーザー、KrFエキシマレーザーなどが挙げられる。

【0078】本発明のポジ型感光性組成物に用いる現像液としては、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、第三リン酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム、第三リン酸アンモニウム、第二リン酸アンモニウム、メタ珪酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、アンモニア水などのような無機アルカリ剤およびテトラアルキルアンモニウムハイドロキシドなどのような有機アルカリ剤の水溶液が適当であり、それらの濃度が0.1～10重量%、好ましくは0.5～5重量%になるように添加される。

【0079】また、該アルカリ性水溶液には、必要に応じて界面活性剤やアルコールなどのような有機溶媒を加えることもできる。

【0080】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

実施例1～10

厚さ0.24mmの2Sアルミニウム板を80℃に保った第三リン酸ナトリウムの10%水溶液に3分間浸漬して脱脂し、ナイロンブラシで砂目立てした後、アルミン酸ナトリウムで約10分間エッチングして、硫酸水素ナトリウム3%水溶液でデスマット処理を行った。このアルミニウム板を20%硫酸中で電流密度2A/dm²において2分間陽極酸化を行った。

【0081】次に下記表1に示される活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物(a)と一般式(I)で示されるナフトキノンジアジド誘導体(b)を用いて、下記処方のおりに10種類の感光液〔A〕-1～〔A〕-10を調製した。この感光液を陽極酸化されたアルミニウム板上に塗布し、100℃で2分間乾燥して、それぞれの感光性平版印刷版を作製した。

【0082】このときの塗布量は全て乾燥重量で1.5g/m²になるように調整した。

—4（商品名：富士写真フィルム（株）製の8倍希釈水溶液で25℃において60秒間浸漬現像したところ、すべて鮮明なポジ画像が得られた。

【0083】

第 1 表

実施例	感光液	(a)の化合物	(b)の化合物	グレイスケール段数
1	A-1	1-1	1-2	6
2	A-2	2-3	1-2	7
3	A-3	3-3	1-2	8
4	A-4	3-21	1-2	8
5	A-5	6-9	1-2	7
6	A-6	3-3	1-5	7
7	A-7	3-3	1-8	4
8	A-8	3-3	1-11	5
9	A-9	3-3	1-15	4
10	A-10	3-3	1-16	5

実施例 11～15

シリコンフェハー上に下記感光液〔B〕をスピナーで塗布し、ホットプレート上で90℃において2分間乾燥

させ、乾燥時の膜厚が1μmになるように調整した。

【0084】

感光液処方〔B〕

本発明の(a)の化合物	0.03g
本発明の(b)の化合物	0.03g
クレゾールホルムアルデヒドノボラック樹脂	1.0g
ベリレン	0.003g
エチルセロソルブアセテート	7.5g

第 2 表

実施例	感光液	(a)の化合物	(b)の化合物
11	B-1	1-1	1-2
12	B-2	3-3	1-2
13	B-3	3-3	1-5
14	B-4	3-3	1-15
15	B-5	3-3	1-16

次に得られたレジストを波長436nmの単色光を用いた縮小投影露光装置（ステッパー）を用いて露光し、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.4%水溶液で60秒間現像することにより、レジストパターンを形成させた。その結果、0.8μmのライン&スペースの良好なパターンが得られた。

実施例 16

実施例12のレジストにガラスマスクを通して、密着露光方式で254nmの紫外線を照射し、その後実施例12と同様に現像を行ったところ、0.7μmのライン&スペースの良好なパターンが得られた。

【0085】

【発明の効果】本発明のポジ型感光性組成物は、高い感光性を有し、広範囲の波長光の使用が可能である。